

New cationic amino-phenol or phenylene diamine derivatives - useful as oxidation bases for dyeing keratin fibres, especially human hair, giving a wide range of strong, fast shades

Patent Assignee: L'OREAL SA

Inventors: GENET A; LAGRANGE A

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 9903836	A1	19990128	WO 98FR1535	A	19980713	199911	B
FR 2766178	A1	19990122	FR 979028	A	19970716	199911	
AU 9887355	A	19990210	AU 9887355	A	19980713	199925	
EP 928289	A1	19990714	EP 98938745	A	19980713	199932	
			WO 98FR1535	A	19980713		
JP 2000503037	W	20000314	WO 98FR1535	A	19980713	200024	
			JP 99506576	A	19980713		
US 6638321	B1	20031028	WO 98FR1535	A	19980713	200372	
			US 99254663	A	19990607		
EP 928289	B1	20040929	EP 98938745	A	19980713	200464	
			WO 98FR1535	A	19980713		

Priority Applications (Number Kind Date): FR 979028 A ( 19970716)

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 9903836	A1	F	72	C07D-233/54	
Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE GH GM HR HU ID IL IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW					
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW					
FR 2766178	A1			C07D-233/24	
AU 9887355	A			C07D-233/54	Based on patent WO 9903836
EP 928289	A1	F		C07D-233/54	Based on patent WO 9903836
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
JP 2000503037	W		62	C07D-233/60	Based on patent WO 9903836
US 6638321	B1			C07D-233/54	Based on patent WO 9903836
EP 928289	B1	F		C07D-233/54	Based on patent WO 9903836

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

**Abstract:**

WO 9903836 A

Cyclic quaternary ammonio-alkyl-substituted p-aminophenol or p-phenylene diamine derivatives of formula (I) and their acid addition salts are new. R1-R3 = H; halo; Z; alkylcarbonyl; COOH; alkylcarboxy; alkylsulphonyl; aminoalkylcarbonyl, aminoalkylcarbonylalkyl, aminosulphonyl or aminosulphonylalkyl (all optionally substituted); carbamoyl or carbamoyl-alkyl (both optionally substituted); alkyl; mono-hydroxyalkyl; 2-6C polyhydroxyalkyl; alkoxyalkyl; trifluoroalkyl; CN; OR6; SR6; protected amino; or aminoalkyl N-substituted by 1 or 2 of alkyl, monohydroxyalkyl, 2-6C polyhydroxyalkyl, alkylcarbonyl, carbamoyl (optionally substituted), alkylsulphonyl, CHO, trifluoroalkyl, alkylcarboxy, CSNH2 and Z. A complete description of the substituents is given in the full abstract. Also claimed are: (1) Dyeing compositions (A) containing (I) in a suitable medium; (2) A dyeing method; and (3) a multi-compartment dyeing kit.

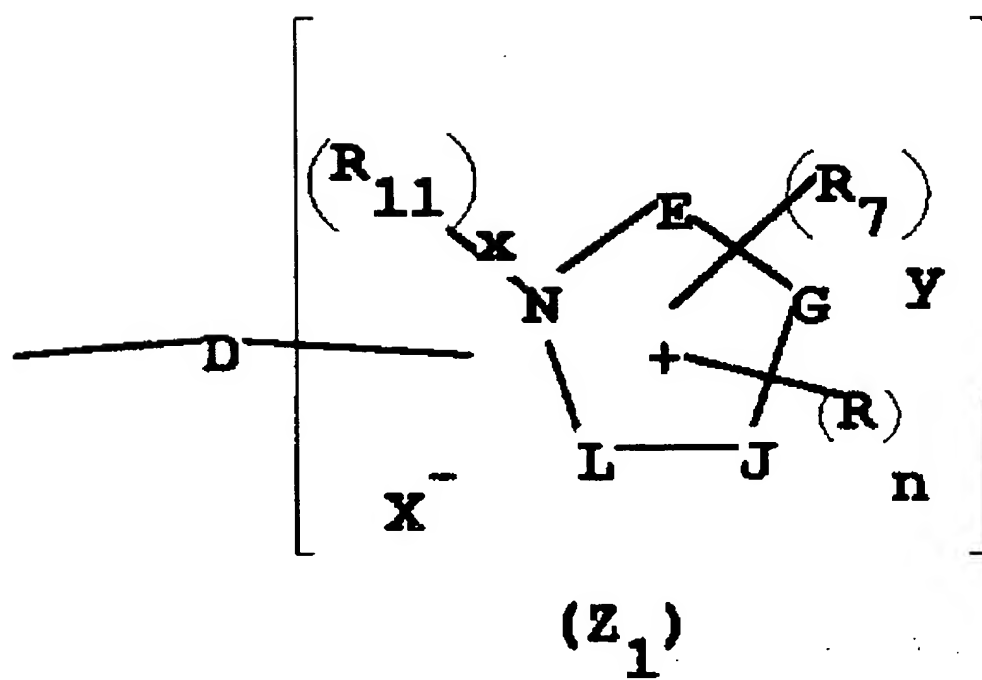
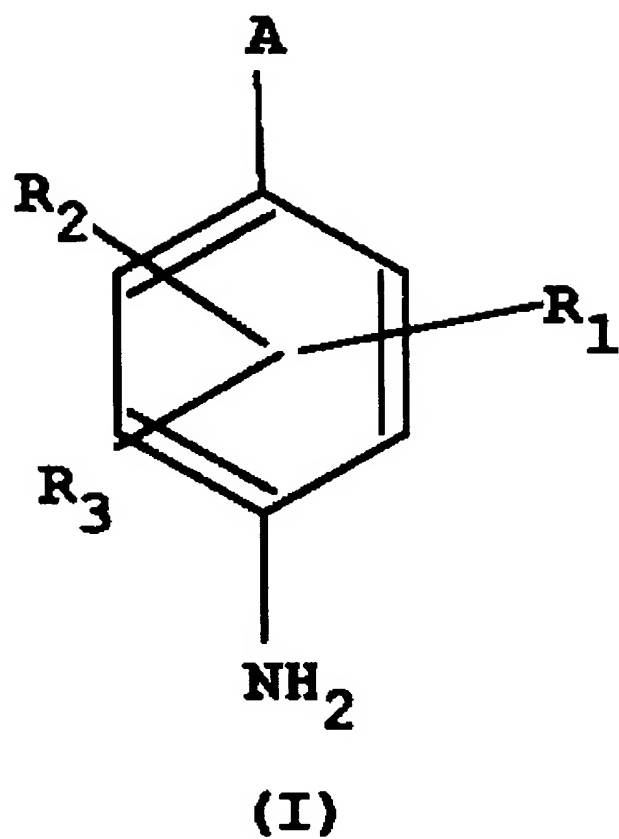
USE - The use of (I) is claimed as oxidation bases for the oxidation dyeing of keratin fibres, especially human keratin fibres such as hair.

ADVANTAGE - (I) are easily synthesised, and provide hair dyeings having a wide range of strong colours and good fastness to hair treatments.

Dwg.0/0

09/04/00 10:00:00

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 12326013

Derwent World Patents Index

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 766 178**

⑫ N° d'enregistrement national : **97 09028**

⑬ Int Cl<sup>6</sup> : C 07 D 233/24, C 07 D 233/22, A 61 K 7/13

⑭

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑮ Date de dépôt : 16.07.97.

⑯ Priorité :

⑰ Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —  
FR.

⑱ Inventeur(s) : GENET ALAIN et LAGRANGE ALAIN.

⑲ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 22.01.99 Bulletin 99/03.

⑳ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

㉑ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

㉒ Titulaire(s) :

㉓ Mandataire(s) : L'OREAL.

㉔ NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION  
DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE.

㉕ L'invention a pour objet de nouvelles bases d'oxyda-  
tion monobenzéniques comportant au moins un groupe-  
ment cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes  
aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quater-  
nisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres  
kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant,  
ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant  
en oeuvre.

FR 2 766 178 - A1



**NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION  
POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES,  
COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE**

5

L'invention a pour objet de nouvelles bases d'oxydation monobenzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans

inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa

10 racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans le brevet US 5,139,532, d'utiliser certains dérivés cationiques de paraphénylènediamines, à savoir plus précisément des paraphénylènediamines dont un des groupements amino est monosubstitué par

15 une chaîne aliphatique quaternisée, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques dans des nuances intenses et plus rouges que celles obtenues habituellement en mettant en œuvre des paraphénylènediamines classiques, c'est à dire ne portant pas de groupement cationique. Toutefois, l'utilisation des paraphénylènediamines décrites dans ce brevet antérieur ne permet pas d'obtenir

20 une riche palette de couleurs et, de plus, les colorations obtenues ne donnent pas toujours entière satisfaction du point de vue de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux (action de la lumière, de la transpiration, des shampooings, etc...).

25 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que certaines nouvelles bases d'oxydation monobenzéniques de formule (I) ci-après définie, comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques

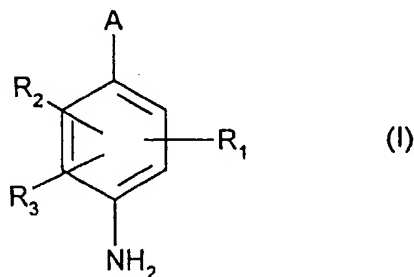
comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent

30 pour une utilisation comme précurseurs de colorant d'oxydation, mais en outre qu'elles permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans des nuances allant du rouge jusqu'au bleu, et

présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

5 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

-  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; un groupe amino substitué par un groupe acétyle, uréido, sulfonyle ou par un groupe  $-CO-Z$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical cyano ; un radical carboxylique ; un groupement  $OR_6$  ou  $SR_6$  ;

15

20

-  $R_6$  désigne un radical alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié, un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un groupement Z, un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aryle, un radical benzyle, un radical aminoalkyle dont l'amine peut être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyle ou par un groupe  $-CO-Z$  ; un radical carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical amidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical

25

alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfoxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;  
un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-  
C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

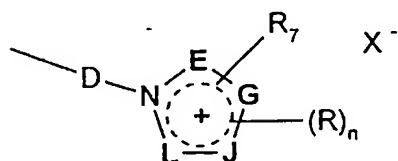
5

- A représente un groupement -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> ou un radical hydroxyle ;

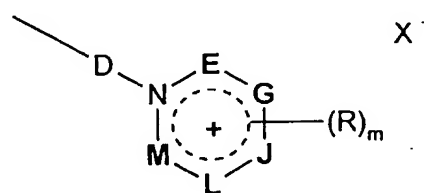
- R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un  
groupement Z ; un radical : alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié ; monohydroxyalkyle  
10 en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; aryle,  
benzyle, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine peut être protégée par un radical  
acétyle, uréido ou sulfonyle ; carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;  
amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;  
alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfoxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; alkyl(C<sub>1</sub>-  
15 C<sub>6</sub>)sulfonalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; N-alkyl(C<sub>1</sub>-  
C<sub>6</sub>)amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III)  
suivantes :

20



(II)



(III)

dans lesquelles :

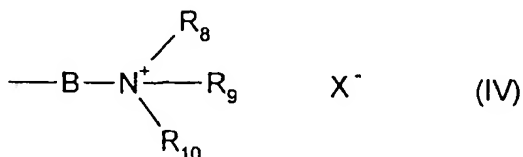
- E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone,
- 25 d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;

- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un groupement Z, un groupement Z', un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical acétyle, uréido, ou sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R"" dans lesquels R" et R"", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;

- D représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle, un groupement Z de formule (II) ou (III) telles que définies ci-dessus ou bien un groupement cationique Z' saturé de formule (IV) suivante :

25



dans laquelle :

- B peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour D ;

-  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$  ou un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est protégée par un radical acétyle, uréido, ou sulfonyle ; deux des radicaux  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidinique, un cycle pipéridinique, un cycle pipérazinique ou un cycle morpholinique, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical thio, un radical thioalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical acétyle, uréido, ou sulfonyle ;

l'un des radicaux  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  peut également représenter un radical  $B'$  d'un second groupement  $Z'$ , ou un radical  $D'$  d'un second groupement  $Z$ ,  $B'$  et  $D'$  ayant les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour les radicaux  $B$  et  $D$  ;

-  $X^-$  représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl( $C_1-C_6$ )sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu que :

- le nombre de groupements cationiques insaturés  $Z$  est au moins égal à 1 ;

- lorsque E, G, J et L dans les groupements Z de formule (II) représentent simultanément un atome de carbone, alors le radical R<sub>7</sub> est porté par l'atome d'azote sur lequel le radical D est fixé ;
- lorsqu'au moins un des E, G, J, et L dans les groupements de formule (II) 5 représente un atome d'azote, alors le radical R<sub>7</sub> n'est pas porté par l'atome d'azote sur lequel le radical D est fixé.

Dans les composés de formule (I) ci-dessus définie, et en plus du ou des groupements cationiques Z insaturés de formule (II) ou (III) tels que définis 10 précédemment, l'un au moins des radicaux R<sub>1</sub> à R<sub>6</sub> peut en outre désigner un groupement cationique saturé Z' de formule (IV) telle que définie précédemment.

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent 15 d'atteindre des nuances allant du rouge au bleu. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la 20 lumière.

Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

25 Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut 30 notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.



Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le bromure de 1-[2-(4-Amino-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[3-(2,5-Diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(4-Amino-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 5 - le chlorure de 3-[3-(4-Amino-3-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(4-Amino-2-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[3-(4-Amino-2-fluoro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;
  - 10 - le chlorure de 3-[3-(4-Amino-2-cyano-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[2-(4-Amino-2-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 15 - le chlorure de 1-(5-Amino-2-hydroxy-benzyl)-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 1-(5-Amino-2-hydroxy-benzyl)-2-méthyl-2H-pyrazol-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[2-(2,5-Diamino-phényl)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

- 20 Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique :

- soit par réduction des composés nitrés cationiques correspondants (para-nitranilines cationiques ou para-nitrophénols cationiques),
- 25 - soit par réduction des composés nitrosés cationiques correspondants (obtenus par exemple par nitrosation d'une aniline tertiaire ou d'un phénol correspondant),
- soit par réduction des composés azoïques cationiques correspondants (coupure réductrice).

- 30 Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) qui confère au composé synthétisé son caractère de composé oxydable (de base d'oxydation)

suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

5 Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par le "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

10

De même la fonction phénolique peut être protégée selon des procédés bien connus par un radical benzyle ("déprotection" par réduction catalytique) ou par un radical acétyle ou mésyle ("déprotection" en milieu acide).

15 Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

20 Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

25 L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

30 Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition

tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

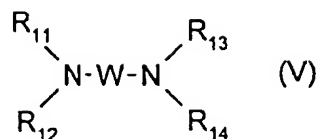
Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par  
5 de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour  
solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A  
titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de  
glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de  
10 propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,  
ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le  
phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises  
15 entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition  
tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement  
compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être  
20 ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants  
habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux  
ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide  
25 sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique,  
l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les  
carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et  
30 triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de  
potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines différentes des composés de formule (I) conformes à l'invention, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols différents des composés de formule (I) conformes à l'invention, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N-(β-méthoxyéthyl) aniline, les paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français FR 2 630 438, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-

méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple,  
5 le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de  
20 préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent  
25 également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique  
30 en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés

indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino  
5 phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le  
1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro  
1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino  
4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le  
1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphthol, le 6-hydroxy  
10 indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la  
2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl  
3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à  
15 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus  
préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre  
des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases  
20 d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les  
chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les  
tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme l'invention peut également renfermer divers  
25 adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des  
cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques,  
amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques,  
cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des  
agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des  
30 agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des  
agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des

silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés  
5 complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

15 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale  
20 telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

25 Selon une forme de mise en oeuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite  
30 appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est  
5 particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la  
10 composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

15 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se  
20 présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de  
25 teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le  
30 brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.



Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

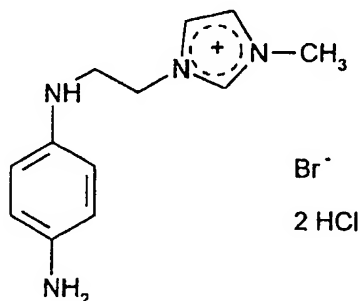
O

O

## EXEMPLES DE PREPARATION

**EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du monobromure, dichlorhydrate de 1-[2-(4-Amino-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium**

5

**a) Préparation du bromure de 3-Méthyl-1-[2-(4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium**

10

On a réalisé une suspension de 49,0 g (0.2 mole) de (2-bromo-éthyl)-(4-nitro-phényl)-amine et de 19,8 g (0,24 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 200 ml de toluène. On a chauffé sous agitation au reflux du toluène pendant 4 heures, essoré bouillant et réempaté deux fois dans l'acétate d'éthyle puis dans l'éthanol absolu.

15

Après séchage à 40°C sous vide, on a obtenu des cristaux jaune pâle (62,3 g) de bromure de 3-Méthyl-1-[2-(4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 214°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br était :

20

%	C	H	N	O	Br
Calculé	44,05	4,62	17,12	9,78	24,42
Trouvé	44,14	4,57	17,03	9,78	24,37

b) Réduction du bromure de 3-Méthyl-1-[2-(4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium

On a chauffé au reflux de l'alcool un mélange de 50 ml d'éthanol à 96°, 5 ml  
 5 d'eau, 25 g de zinc en poudre fine et 0,5 g de chlorure d'ammonium. On a ajouté  
 par portions de façon à maintenir le reflux sans chauffage 16,4 g (0,05 mole) de  
 bromure de 3-Méthyl-1-[2-(4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium obtenu à  
 l'étape précédente. La réaction a été exothermique.

A la fin de l'addition on a maintenu le reflux pendant 10 minutes supplémentaires.

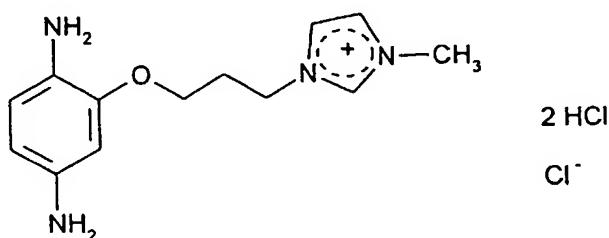
10 On a filtré bouillant en coulant dans 22 ml d'éthanol absolu chlorhydrique (glacé)  
 environ 5N.

Le précipité cristallisé a été essoré, lavé à l'éthanol absolu et séché sous vide à  
 40°C sur potasse.

On a obtenu, après recristallisation d'un mélange d'eau et d'éthanol au reflux,  
 15 10,4 g de cristaux blancs fondant à 195-200°C (Kofler) et dont la structure était  
 conforme en RMN 1H.

EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate

20 de 1-[3-(2,5-Diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium



25 a) Préparation du N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]acétamide

On a chauffé sous agitation à 50 °C, un mélange de 98,1 g (0,5 mole) de  
 N-(2-hydroxy-4-nitro-phényl)-acétamide et de 69,2 g (0,5 mole) de carbonate de

potassium dans 500 ml de diméthylformamide, puis on a ajouté 113,0 g (1 mole) de 1,3-dichloro-propane et continué à chauffer à 50°C pendant une heure.

On a versé le mélange réactionnel dans 4 litres d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempaté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et séché sous vide à 40°C sur anhydride phosphorique.

On a obtenu 113,5 g de cristaux beiges qui, après purification par recristallisation de l'acétate d'isopropyle au reflux, ont fondu à 121°C.

L'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour  $C_{11}H_{13}N_2O_4Cl$ .

10

b) Préparation du chlorure de 1-[3-(2-Acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape a).

15 A partir de 27,2 g (0,1 mole) de N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide obtenu à l'étape précédente et de 9,9 g (0,12 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 120 ml de toluène, on a obtenu des cristaux jaune pâle (21,5 g) de chlorure de 1-[3-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 227°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{15}H_{19}N_4O_4Cl$  était :

20

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	50,78	5,40	15,79	18,04	9,99
Trouvé	50,69	5,36	15,74	18,23	9,79

25

c) Réduction du chlorure de 1-[3-(2-Acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

La réduction a été effectuée selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape b).

A partir de 21,3 g (0,06 mole) de chlorure de 1-[3-(2-Acétylamino-5-nitrophénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium on a obtenu, après filtration et évaporation à sec sous pression réduite, 19,0g d'une huile brune de chlorure de 1-[3-(2-Acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium.

5

d) désacétylation du chlorure de 1-[3-(2-Acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

- 10 Le chlorure de 1-[3-(2-Acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium, obtenu à l'étape précédente (19,0 g), a été mis en solution, à température ambiante et sous agitation, dans 90 ml d'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N.

Au bout d'une demi-heure un précipité cristallisé blanc est apparu.

- 15 La suspension a été chauffée une heure au reflux de l'alcool.  
On a refroidi, essoré, lavé à l'éthanol absolu et séché à 50°C sous vide et sur potasse.

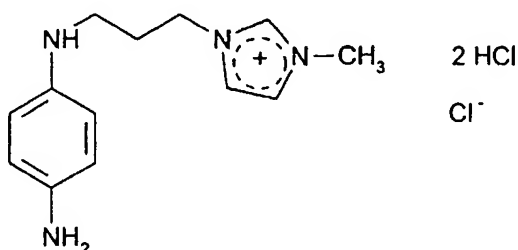
On a obtenu 14,9 g de cristaux blanc cassé qui ont fondu à 216-220°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{21}N_4OCl_3$  était :

20

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	43,90	5,95	15,75	4,50	29,90
Trouvé	43,83	6,01	15,62	5,09	29,80

25

**EXEMPLE DE PREPARATION 3 : Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate de 3-[3-(4-Amino-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium**



5

a) Préparation du (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine

Sous agitation, on a chauffé pendant une demi-heure un mélange de 28,2 g (0,2 mole) de 1-fluoro-4-nitro-benzène, de 31,3 g (0,25 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine et de 34,8 ml de triéthylamine dans 30 ml de 1,2-diméthoxy-éthane.

On a versé dans 1,5 litres d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempâté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et séché sous vide à 40°C sur anhydride phosphorique. On a obtenu des cristaux jaunes (36,6 g) qui, après purification par recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux, ont fondu à 124°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> était :

%	C	H	N	O
Calculé	58,53	5,73	22,75	12,99
Trouvé	58,17	5,75	22,67	13,45

b) Quaternisation du (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine

On a fait la suspension de 30,4 g (0,123 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine obtenu à l'étape précédente et de 12,9 ml de diméthylsulfate dans 600 ml d'acétate d'éthyle, que l'on a laissé pendant 2 heures à température ambiante sous agitation.

Le précipité cristallisé a été essoré, lavé plusieurs fois dans l'acétate d'éthyle, réempâté dans le minimum d'éthanol absolu et séché sous vide à 50°C.

on a obtenu 37,6 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 74°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{20}N_4O_6S$  était :

5

%	C	H	N	O	S
Calculé	45,15	5,41	15,04	25,78	8,61
Trouvé	44,85	5,50	14,91	25,97	8,49

c) Réduction du méthylsulfate de 1-Méthyl-3-[3-(4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

10

La réduction a été effectuée selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape b).

A partir de 33,5 g (0,09 mole) de méthylsulfate de 1-Méthyl-3-[3-(4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium obtenu ci-dessus à l'étape précédente,

15

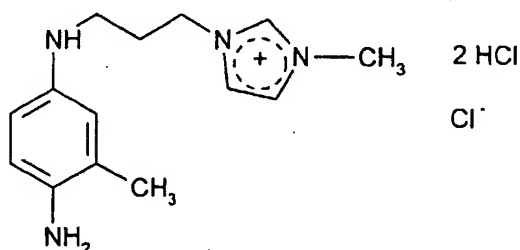
on a obtenu, après chauffage dans l'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N pour compléter l'échange d'anions, 18,7 g de cristaux blancs qui ont fondu avec décomposition à 184-190°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{21}N_4Cl_3 + 1/3H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	45,17	6,32	16,21	1,54	30,77
Trouvé	44,98	6,22	16,05	1,57	30,78

20

25

**EXEMPLE DE PREPARATION 4 : Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate de 3-[3-(4-Amino-3-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium**



5

**a) Préparation de la (3-Imidazol-1-yl-propyl)-(3-méthyl-4-nitro-phényl)-amine**

Sous agitation on a chauffé pendant 3 heures au bain-marie bouillant un mélange de 31,2 g (0,2 mole) de 4-Fluoro-2-méthyl-1-nitro-benzène, de 37,5 g (0,3 mole) de 3-Imidazol-1-yl-propylamine et de 34,8 ml (0,25 mole) de triéthylamine dans 30 ml de 1,2-Diméthoxy-éthane.

On a versé dans 0,5 l d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempaté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et séché sous vide à 40°C sur anhydride phosphorique.

Après purification par recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux, on a obtenu 17,0 g de cristaux jaune orangé qui ont fondu à 133°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{16}N_4O_2$  était :

	C	H	N	O
Calculé	59,99	6,20	21,52	12,29
Trouvé	59,55	6,22	21,43	12,88

20

**b) Préparation du méthylsulfate de 1-Méthyl-3-[3-(3-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium**

La quaternisation de 16,5 g (0,063 mole) de (3-Imidazol-1-yl-propyl)-(3-méthyl-4-nitro-phényl)-amine obtenu ci-dessus à l'étape précédente dissous dans 165 ml



d'acétate d'éthyle a été faite en ajoutant 6,7 ml (0,07 mole) de diméthylsulfate sous agitation, pendant une heure, à température ambiante.

On a obtenu 20,8 g d'huile jaune de méthylsulfate de 1-Méthyl-3-[3-(3-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium.

5

c) réduction du méthylsulfate de 1-Méthyl-3-[3-(3-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

- 10 La réduction a été effectuée selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape b).

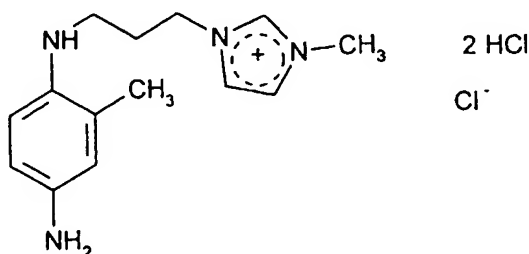
A partir de 20,0 g (0,051 mole) de méthylsulfate de 1-Méthyl-3-[3-(3-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium obtenu ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu, après chauffage dans l'éthanol absolu chlorhydrique

- 15 environ 5N pour compléter l'échange d'anions, 12,5 g de cristaux blancs qui ont fondu à 210-220°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{23}N_4Cl_3 + \frac{1}{2} H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	46,36	6,67	15,45	2,21	29,32
Trouvé	46,21	6,40	15,33	2,37	29,69

20

EXEMPLE DE PREPARATION 5 : Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate de 3-[3-(4-Amino-2-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium



25

a) Préparation de la (3-Imidazol-1-yl-propyl)-(2-méthyl-4-nitro-phényl)-amine

On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape a).

A partir de 31,2 g (0,2 mole) de 1-Fluoro-2-méthyl-4-nitro-benzène et de 37,5 g  
5 (0,3 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine, et après purification par recristallisation  
de l'éthanol à 96° au reflux, on a obtenu 23,0 g de cristaux jaune orangé qui ont  
fondu à 163°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{16}N_4O_2 + \frac{1}{4}H_2O$  était :

%	C	H	N	O
Calculé	58,97	6,28	21,16	13,59
Trouvé	59,10	6,22	21,09	12,85

10

b) Préparation du méthylsulfate de 1-Méthyl-3-[3-(2-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

15 On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape b).

A partir de 22,5 g (0,086 mole ) de (3-Imidazol-1-yl-propyl)-(2-méthyl-4-nitro-  
phényl)-amine obtenu à l'étape précédente et de 9,0 ml (0,095 mole) de sulfate de  
méthyle, on a obtenu 19,5 g de cristaux jaunes de méthylsulfate de 1-Méthyl-3-[3-  
(2-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 70°C  
20 (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{19}N_4O_2$  était :

%	C	H	N	O	S
Calculé	46,62	5,74	14,50	24,84	8,30
Trouvé	46,66	5,80	14,50	24,90	8,27

25

c) Réduction du méthylsulfate de 1-Méthyl-3-[3-(2-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

La réduction est effectuée selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape

5 b).

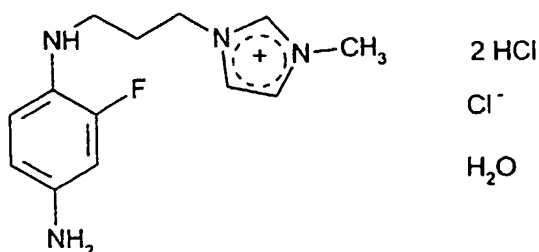
A partir de 19,0 g (0,05 mole) de méthylsulfate de 1-Méthyl-3-[3-(2-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, on a obtenu, après chauffage dans l'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N pour compléter l'échange d'anions, 14,6 g de cristaux blancs qui ont fondu à 255-260°C (Kofler) et dont l'analyse

10 élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{23}N_4Cl_3 + \frac{1}{2} H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	46,36	6,67	15,45	2,21	29,32
Trouvé	45,84	6,63	15,35	2,09	29,67

**EXEMPLE DE PREPARATION 6 : Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate, monohydrate de 3-[3-(4-Amino-2-fluoro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium**

15



20 a) Préparation de la (2-Fluoro-4-nitro-phényl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine

On utilise le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 4, étape a).

A partir de 31,8 g (0,2 mole) de 1,2-Difluoro-4-nitro-benzène et de 37,5 g (0,3 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine, et après purification par recristallisation de

25 l'éthanol à 96° au reflux, on a obtenu 36,0g de cristaux jaune orangé qui ont

fondus à 144°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{12}H_{13}N_4O_2F$  était :

	%	C	H	N	O	F
Calculé		54,54	4,96	21,20	12,11	7,19
Trouvé		54,25	4,99	21,14	-	6,97

5

b) Préparation du méthylsulfate de 3-[3-(2-Fluoro-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape b).

- 10 A partir de 36,0 g (0,136 mole) de (2-Fluoro-4-nitro-phényl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine obtenu à l'étape précédente et de 14,3 ml (0,15 mole) de sulfate de méthyle, on a obtenu 46,0 g de cristaux jaunes de méthylsulfate de 3-[3-(2-Fluoro-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu avec décomposition à 110°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour
- 15  $C_{14}H_{19}N_4O_6SF$  était :

	%	C	H	N	O	S	F%
Calculé		43,07	4,91	14,35	24,59	4,87	8,21
Trouvé		43,00	5,00	14,37	-	4,87	8,12

- c) Réduction du méthylsulfate de 3-[3-(2-Fluoro-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
- 20

La réduction a été effectuée selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape b).

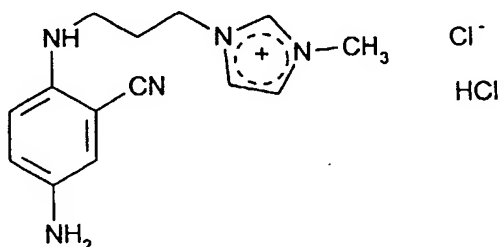
- A partir de 41,0 g (0,105 mole) de méthylsulfate de 3-[3-(2-Fluoro-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium on a obtenu, après chauffage
- 25 dans l'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N pour compléter l'échange

d'anions, 19,0 g de cristaux blancs qui ont fondu avec décomposition à 165-170°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{20}N_4Cl_3F + H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl	F%
Calculé	41,56	5,90	14,91	4,26	28,31	5,06
Trouvé	41,59	5,41	14,88	-	29,13	5,32

5

**EXEMPLE DE PREPARATION 7 : Synthèse du monochlorure, chlorhydrate de 3-[3-(4-Amino-2-cyano-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium**



10

**a) Préparation du 2-(3-Imidazol-1-yl-propylamino)-5-nitro-benzonitrile**

15 On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape a), mais en utilisant de la N-méthylpyrrolidone à la place du 1,2-Diméthoxy-ethane.

A partir de 36,5 g (0,2 mole) de 2-Chloro-5-nitro-benzonitrile et de 31,3 g (0,25 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine, et après purification par recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux, on a obtenu 28,2 g de cristaux jaunes qui ont fondu à

20 177°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{13}N_5O_2$  était :

%	C	H	N	O
Calculé	57,56	4,83	25,82	11,80
Trouvé	57,69	4,86	25,65	11,94

b) Préparation du méthylsulfate de 3-[3-(2-Cyano-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

5 On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape b).

A partir de 27,7 g (0,102 mole) de 2-(3-Imidazol-1-yl-propylamino)-5-nitro-benzonitrile obtenu à l'étape précédente et de 10,8 ml (0,114 mole) de sulfate de méthyle, et après purification par recristallisation de l'éthanol absolu, on a obtenu 30,0 g de cristaux jaunes de méthylsulfate de 3-[3-(2-Cyano-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 110-115°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{15}H_{19}N_5O_6S$  était :

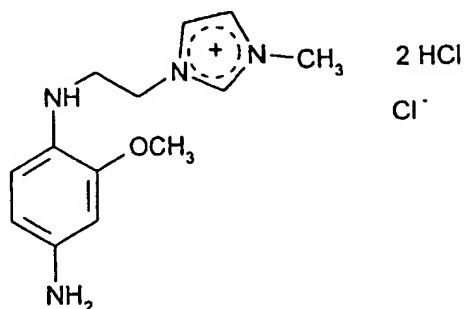
%	C	H	N	O	S%
Calculé	45,34	4,82	17,62	24,16	8,07
Trouvé	45,31	4,82	17,73	24,21	8,15

15 c) Réduction du méthylsulfate de 3-[3-(2-Cyano-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

La réduction est effectuée selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape b).

20 A partir de 25,0 g (0,063 mole) de méthylsulfate de 3-[3-(2-Cyano-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium on a obtenu, après chauffage dans l'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N pour compléter l'échange d'anions, 16,2 g de cristaux blancs qui ont fondu à 220°C (Kofler) et dont l'analyse RMN  $^1H$  était conforme au produit attendu (NH non salifié).

**EXEMPLE DE PREPARATION 8 : Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate de 1-[2-(4-Amino-2-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium**



5

**a) Préparation du bromure de 1-[2-(2-Méthoxy-4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium**

On a chauffé 7 heures au reflux un mélange de 46,8 g (0,17 mole) de (2-Bromo-éthyl)-(2-méthoxy-4-nitro-phényl)-amine et de 20,5 g (0,25 mole) de 1-Méthyl-1H-imidazole dans 170 ml de toluène.

On a essoré le précipité cristallisé, réempaté dans l'éthanol absolu et séché sous vide à 50°C.

On a obtenu 50,2 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 184°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Br était :

%	C	H	N	O	Br
Calculé	43,71	4,80	15,68	13,44	22,37
Trouvé	43,59	4,85	15,66	14,25	22,03

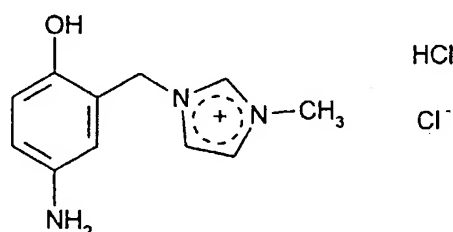
**b) Réduction du bromure de 1-[2-(2-Méthoxy-4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium**

La réduction est effectuée selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape b).

A partir de 39,5 g (0,11 mole) de bromure de 1-[2-(2-Méthoxy-4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium on a obtenu, après chauffage dans l'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N pour compléter l'échange d'anions, 12,5 g de cristaux légèrement gris qui ont fondu avec décomposition à 210-218°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{21}N_4OCl_3 + \frac{1}{2} H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	42,81	6,08	15,36	6,58	29,16
Trouvé	42,42	5,99	14,88	6,14	29,55

10 **EXEMPLE DE PREPARATION 9 :** Synthèse du monochlorure, chlorhydrate de 1-(5-Amino-2-hydroxy-benzyl)-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium



15

a) Préparation du chlorure de 1-(2-Hydroxy-5-nitro-benzyl)-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 8, étape a).

20 A partir de 56,3 g (0,3 mole) de 2-Chlorométhyl-4-nitro-phénol et de 29,6 g (0,36 mole) de 1-Méthyl-1H-imidazole on a obtenu 65,1 g de cristaux jaunes qui ont fondu avec décomposition à 250-260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{11}H_{12}N_3O_3Cl$  était :

25



%	C	H	N	O	Cl
Calculé	48,99	4,49	15,58	17,80	13,15
Trouvé	48,74	4,58	15,72	17,62	13,27

b) Réduction du chlorure de 1-(2-Hydroxy-5-nitro-benzyl)-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

5

Dans un hydrogénateur on a placé 27,5 g (0,102 mole) de chlorure de 1-(2-Hydroxy-5-nitro-benzyl)-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium obtenu à l'étape précédente, 10 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau), et 400 ml d'eau.

La réduction s'est faite en une heure sous une pression d'hydrogène d'environ 4 bars et à une température qui a été portée progressivement à 35°C.

Après filtration du catalyseur sous azote on a coulé sur de l'acide chlorhydrique aqueux.

On a évaporé le filtrat à sec sous pression réduite, repris dans l'éthanol absolu et essoré.

Après séchage à 40°C sous vide et sur potasse on a obtenu 23,5 g de cristaux blancs qui ont fondu à 170-175°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour  $C_{11}H_{15}N_3OCl_2$ .

Le structure était conforme en RMN  $^1H$ .

20

25

**EXEMPLES D'APPLICATION****EXEMPLES 1 à 13 DE TEINTURE EN MILIEU BASIQUE**

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

[illegible]

10

(\*) Support de teinture commun :

- |   |                                                                                                                                 |      |        |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------|
| 5 | - Ethanol à 96°                                                                                                                 | 20   | g      |
|   | - Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique vendu<br>sous la dénomination MASQUOL DTPA par la société PROTEX | 1,08 | g      |
|   | - Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % de M.A.                                                                    | 0,58 | g M.A. |
|   | - Ammoniaque à 20 %                                                                                                             | 10   | g      |

10

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

- 15 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris, naturels ou permanentés, à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

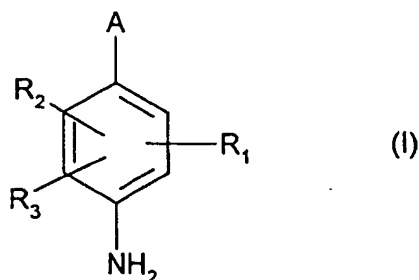
Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de TEINTURE	Nuance sur cheveux naturels	Nuance sur cheveux permanents
1	$10 \pm 0,2$	Violine cendré	Violine profond
2	$10 \pm 0,2$	Bleu profond	Bleu profond
3	$10 \pm 0,2$	Beige doré	Cendré doré
4	$10 \pm 0,2$	Cendré doré irisé	Naturel violacé
5	$10 \pm 0,2$	Doré mat	Doré mat
6	$10 \pm 0,2$	Cendré doré mat	Cendré doré mat
7	$10 \pm 0,2$	Gris cendré	Gris cendré
8	$10 \pm 0,2$	Bleu vert	Bleu vert
9	$10 \pm 0,2$	Irisé légèrement acajou	Irisé légèrement acajou
10	$10 \pm 0,2$	Cendré acajou	Cendré violacé
11	$10 \pm 0,2$	Gris cendré	Gris cendré
12	$10 \pm 0,2$	Irisé violine	Irisé violine
13	$10 \pm 0,2$	Irisé acajou	Irisé acajou

## REVENDECATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

5



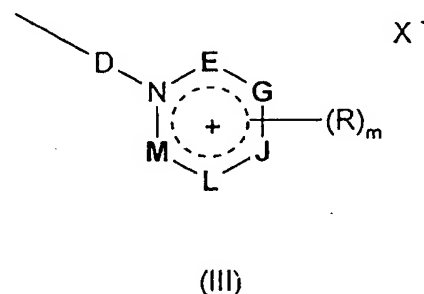
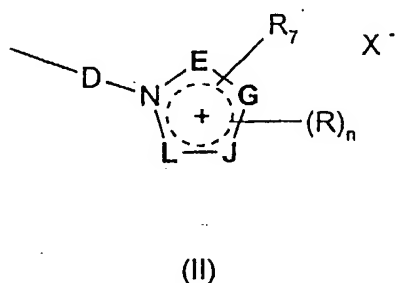
dans laquelle :

- 10 -  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; un groupe amino substitué par un groupe acétyle, uréido, sulfonyl ou par un groupe  $-CO-Z$  ;
- 15 un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical cyano ; un radical carboxylique ; un groupement  $OR_6$  ou  $SR_6$  ;
- $R_6$  désigne un radical alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié, un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un
- 20 groupement Z, un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aryle, un radical benzyle, un radical aminoalkyle dont l'amine peut être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyl ou par un groupe  $-CO-Z$  ; un radical carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical amidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical
- 25 alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfoxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )cétoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )amidoalkyle en  $C_1-C_6$  ou un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ;

- A représente un groupement  $-NR_4R_5$  ou un radical hydroxyle ;

-  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un  
 5 groupement Z ; un radical : alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié ; monohydroxyalkyle  
 en  $C_1-C_6$  ; polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; aryle,  
 benzyle, aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine peut être protégée par un radical  
 acétyle, uréido ou sulfonyl ; carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; cyanoalkyle en  $C_1-C_6$  ;  
 amidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ;  
 10 alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; alkyl( $C_1-C_6$ )sulfoxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; alkyl( $C_1-$   
 $C_6$ )sulfonalkyle en  $C_1-C_6$  ; alkyl( $C_1-C_6$ )cétoalkyle en  $C_1-C_6$  ; N-alkyl( $C_1-$   
 $C_6$ )amidoalkyle en  $C_1-C_6$  ou N-alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ;

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III)  
 15 suivantes :



dans lesquelles :

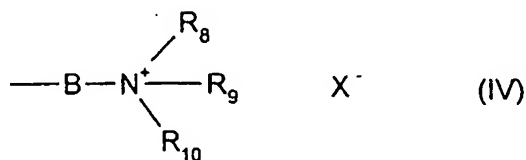
20 - E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone,  
 d'oxygène, de soufre ou d'azote ;  
 - n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;  
 - m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;  
 - les radicaux R, identiques ou différents, représentent un groupement Z, un  
 25 groupement Z', un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  
 $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  
 $C_2-C_6$ , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$ , un



radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical acétyle, uréido, ou sulfonyle ; un  
 5 groupement NHR" ou NR"R'" dans lesquels R" et R'", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;

- D représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de  
 10 carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 15 un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle, un groupement Z de formule (II) ou (III) telles que définies  
 20 ci-dessus ou bien un groupement cationique Z' saturé de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

25 - B peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour D ;  
 - R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-  
 30 C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est

protégée par un radical acétyle, uréido, ou sulfonyle ; deux des radicaux  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical thio, un radical thioalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical acétyle, uréido, ou sulfonyle;

l'un des radicaux  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  peut également représenter un radical  $B'$  d'un second groupement  $Z'$ , ou un radical  $D'$  d'un second groupement  $Z$ ,  $B'$  et  $D'$  ayant les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour les radicaux  $B$  et  $D$  ;

-  $X^-$  représente un anion monovalent ou divalent ;

étant entendu que :

- le nombre de groupements cationiques insaturés  $Z$  est au moins égal à 1 ;
- lorsque  $E$ ,  $G$ ,  $J$  et  $L$  dans les groupements de formule (II) représentent simultanément un atome de carbone, alors le radical  $R_7$  est porté par l'atome d'azote sur lequel le radical  $D$  est fixé ;
- lorsqu'au moins un des  $E$ ,  $G$ ,  $J$ , et  $L$  dans les groupements de formule (II) représente un atome d'azote, alors le radical  $R_7$  n'est pas porté par l'atome d'azote sur lequel le radical  $D$  est fixé.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'en plus du ou des groupements cationiques insaturés  $Z$  de formule (II) ou (III), l'un au moins des radicaux  $R_1$  à  $R_6$  désigne en outre un groupement cationique saturé  $Z'$  de formule (IV).

3. Composés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

5 4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

10 5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que deux des radicaux  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  forment un cycle pyrrolidinique, un cycle pipéridinique, un cycle pipérazinique ou un cycle morpholinique.

15 6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfate.

20 7. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- le bromure de 1-[2-(4-Amino-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2,5-Diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(4-Amino-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(4-Amino-3-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 3-[3-(4-Amino-2-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(4-Amino-2-fluoro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;
- 30 - le chlorure de 3-[3-(4-Amino-2-cyano-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1-[2-(4-Amino-2-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-

imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 1-(5-Amino-2-hydroxy-benzyl)-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 1-(5-Amino-2-hydroxy-benzyl)-2-méthyl-2H-pyrazol-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[2-(2,5-Diamino-phényl)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 et leurs sels d'addition avec un acide.

8. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications précédentes, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

10

9. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7, à titre de  
15 base d'oxydation

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

30

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines différentes des composés de formule (I), les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols différents des composés de formule (I), les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

18. Composition selon la revendication 16 ou 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 18, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

20. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 19, et que l'on révèle la couleur à pH

acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

- 5 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

- 10 22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 19 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2766178

N° d'enregistrement  
national

FA 546264  
FR 9709028

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	BE 616 439 A (BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) * page 23 - page 24; exemple 15 * * page 20 - page 22; exemple 13 * * page 14 - page 16; exemple 9 *	1,3,6
X	DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) * colonne 4 - colonne 5; exemple 1 *	1,4,6
X	TONG L K J ET AL: "The Mechanism of Dye Formation in Color Photography. VII. Intermediate Bases in the Deamination of Quinonediimines" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 82, no. 8, 25 avril 1960, DC US, pages 1988-1996, XP002060566 * page 1988; tableau 1, composé no. 1 * * page 1994, colonne 1, alinéa 5 *	1,4,6
D,A	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) * le document en entier *	1-22
A	DE 12 92 784 B (HENKEL & CIE GMBH) * le document en entier; en particulier, colonne 7 - colonne 8, exemple 2 *	1-8
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) * le document en entier *	1-8
A	FR 1 391 675 A (L'ORÉAL) * le document en entier *	1-8
Date d'achèvement de la recherche 27 mars 1998		Examineur Fink, D
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>

EPO FORM 1500 (03/92) (P4/C13)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**